

22.3.97  
PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 69/74, C09K 19/36, 19/20, 19/38, 19/30, C07C 69/76, C07J 9/00, C07C 321/30, 317/14, C08F 220/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/23580 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Juni 1998 (04.06.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06289 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. November 1997 (11.11.97)			(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 196 49 056.1 27. November 1996 (27.11.96) DE			<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Gaass-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: POLYMERIZABLE OLIGOMESOGENES

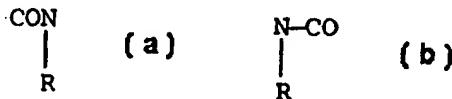
(54) Bezeichnung: POLYMERISIERBARE OLIGOMESOGENE

(57) Abstract

The invention relates to compounds of the general formula (I)  $X[-Y_1-A_1-Y_2-M-Y_3-A_2-Z]_n$ , in which X is a silicon free, n-bond central unit; the radicals A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> are, independently of one another, a direct bond or a spacer; the radicals Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> and Y<sub>3</sub> are, independently of one another, a direct bond, O, S, CO, OCO, COO, OCOO, (a), (b), COS or SCO; M is a mesogene group; Z is a polymerizable group; n is a number between 2 and 6 inclusive; R is hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl; and the combination of M-Y<sub>3</sub>-A<sub>2</sub>-Z can represent a cholesterol radical. These compounds are suitable as orientation layers for liquid crystal materials, as photolinkable adhesives, displays, or as a basic material for polymerizable liquid crystal materials for optical elements, like polarizers, retardation plates or lenses.

(57) Zusammenfassung

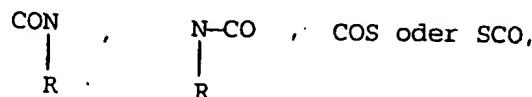
Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I:  $X[-Y_1-A_1-Y_2-M-Y_3-A_2-Z]_n$ , in der X eine siliziumfreie, n-bindige Zentraleinheit, die Reste A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen Spacer, die Reste Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> und Y<sub>3</sub> unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S, CO, OCO, COO, OCOO, (a), (b), COS oder SCO, M eine mesogene Gruppe, Z eine polymerisierbare Gruppe und n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl ist und die Kombination von M-Y<sub>3</sub>-A<sub>2</sub>-Z einen Cholesterol-Rest darstellen kann. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich als Orientierungsschichten für flüssigkristalliner Materialien, als Photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als polymerisierbare Matrixmonomere für polymer dispergierte Displays oder als Basismaterial für polymerisierbare, flüssigkristalline Materialien für optische Bauelemente, wie Polarisatoren, Verzögerungsplatten



3

$A_1$  und  $A_2$  unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder einen Spacer, die Reste

5  $Y_1$ ,  $Y_2$  und  $Y_3$  unabhängig voneinander eine direkte Bindung, O, S, CO, OCO, COO, OCOO,



10

M eine mesogene Gruppe,

Z eine polymerisierbare Gruppe und

15 n eine Zahl von 2 bis 6 bedeuten, wobei

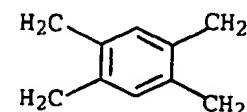
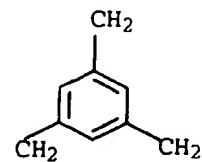
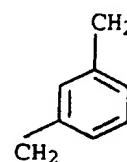
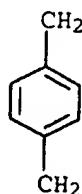
R Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl ist und die Kombination von  $M-Y_3-A_2-Z$  einen Cholesterol-Rest darstellen kann.

20

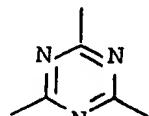
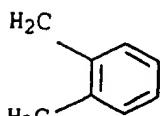
Reste X können aliphatisch, aromatisch oder cycloaliphatisch sein und zudem Heteroatome enthalten. Außerdem kommen zweibindige Elemente und Gruppen wie O, S,  $SO_2$  oder CO in Betracht.

25 Für X sind insbesondere  $C_2$ - bis  $C_{12}$ -Alkylen-, -Alkenylen- oder -Alkinylenreste, die noch durch O, S oder NR ein- oder mehrfach unterbrochen sein können, Phenyle, Benzylen oder Cyclohexylen sowie Reste der Formeln

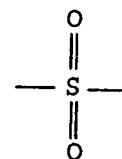
30



35



, S oder



40

zu nennen.

Einzelne Alkylen-, Alkenylen- oder Alkinylenreste sind z.B.

45

Als Reste M können wiederum die bekannten mesogenen Gruppen verwendet werden. Insbesondere kommen aromatische oder heteroaromatische Gruppen enthaltende Reste in Betracht. Die mesogenen Reste entsprechen insbesondere der Formel II

5



in der die Reste

10 T unabhängig voneinander Cycloalkylen- oder Heterocycloalkylenrest, ein Aromat oder Heteroaromat,

Y<sup>1</sup> unabhängig voneinander O, COO, OCO, CH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>, CH=N oder N=CH oder eine direkte Bindung und

15

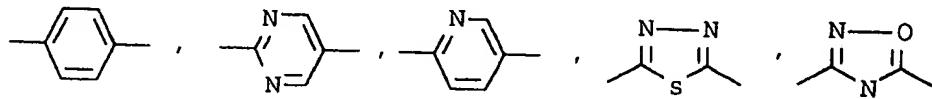
s 1 bis 3 sind.

Vorzugsweise ist s 1 oder 2.

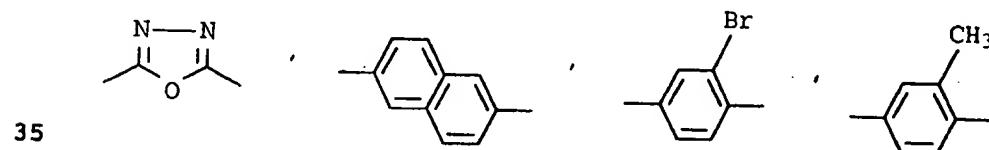
20 Y<sup>1</sup> ist vorzugsweise -COO-, -OCO- oder eine direkte Bindung.

Die Reste T sind in der Regel aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z.B. folgenden Grundstrukturen entsprechen:

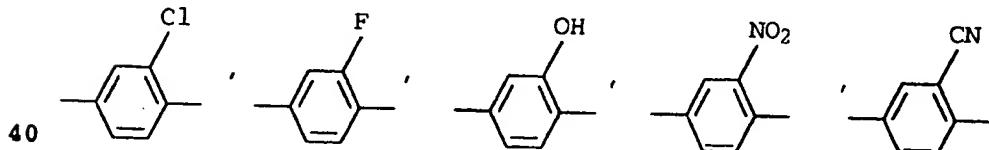
30



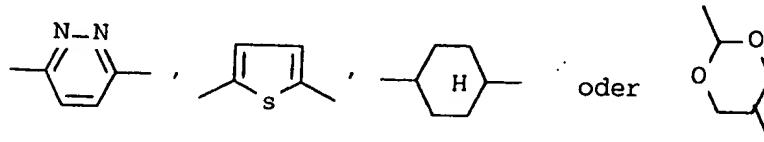
35



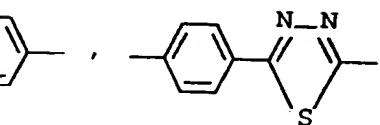
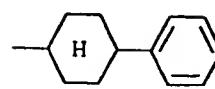
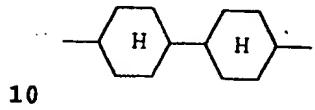
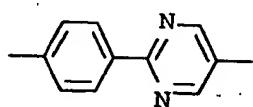
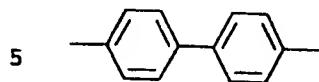
40



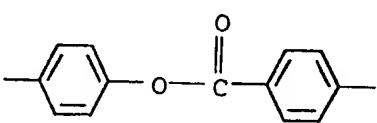
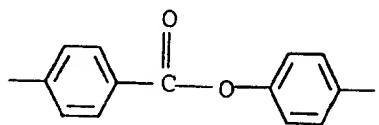
45



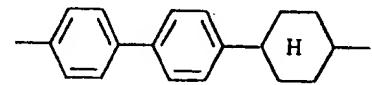
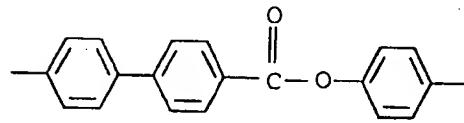
Besonders bevorzugt sind als mesogene Gruppen M z.B.:



15

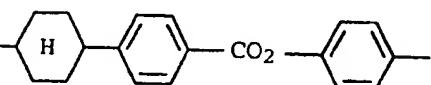
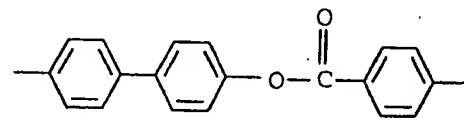


20

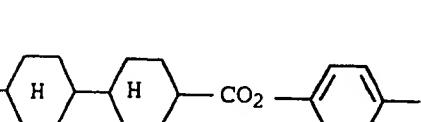
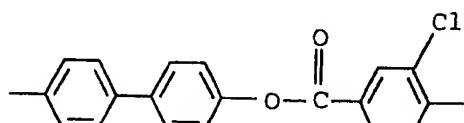


11

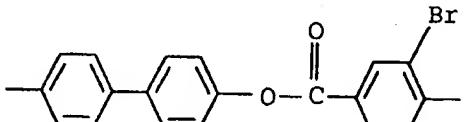
25



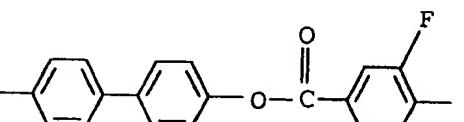
30



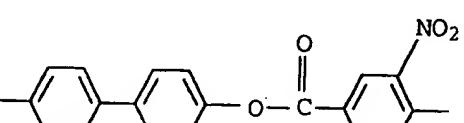
35

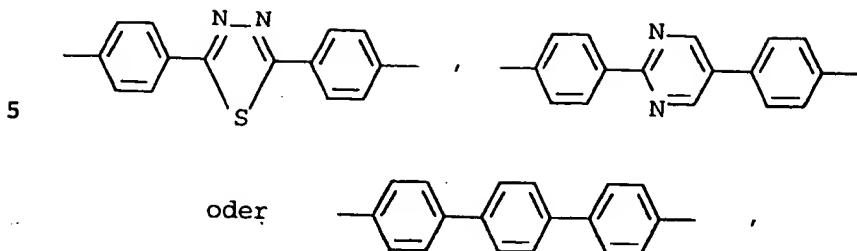


40



45





Bevorzugte Gruppen Z sind solche, die durch einen photochemischen Initiierungsschritt polymerisiert werden können, also insbesondere Gruppen der Struktur:  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CCl}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  oder 15 4-Vinylphenylyl. Bevorzugt sind  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CCl}-$  und  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ , wobei  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  und  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$  besonders bevorzugt sind.

Prinzipielle Herstellungsmethoden für die Verbindungen der Formel I sind aus der Literatur bekannt, beispielsweise sei die Um-20 setzung mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zur Herstellung von Estern genannt. Einzelheiten der Umsetzungen können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Pro-25 zente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

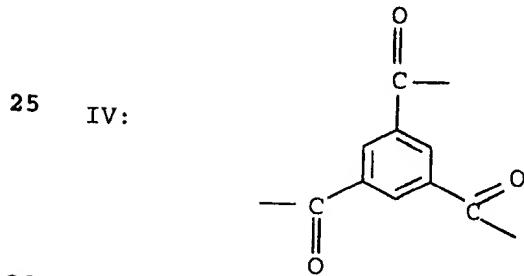
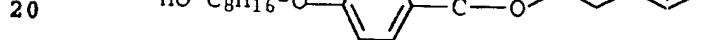
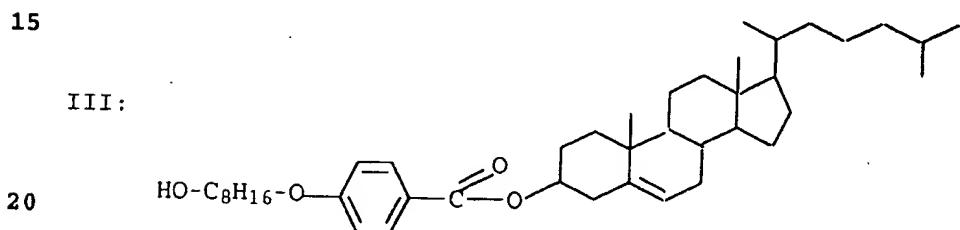
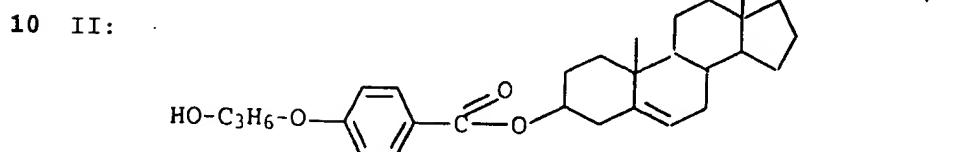
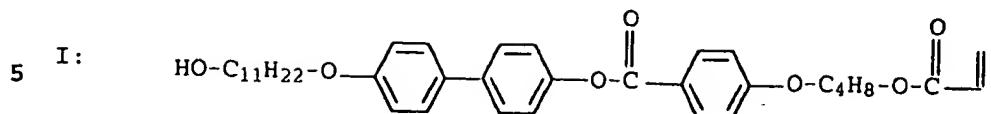
25 Die Verbindungen der Formel I sind flüssigkristallin und können in Abhängigkeit von der Struktur smektische, nematische oder cholesterische Phasen ausbilden. Sie sind für alle Zwecke geeignet, bei denen man üblicherweise flüssigkristalline Verbindungen verwendet.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen nehmen eine Zwischenstellung zwischen niedermolekularen und polymeren flüssigkristallinen Verbindungen ein. Sie sind im Gegensatz zu den Polymeren reproduzierbar herzustellen, weisen weitgehend einheitliche Strukturen 35 auf und haben trotzdem Viskositäten wie die Polymeren.

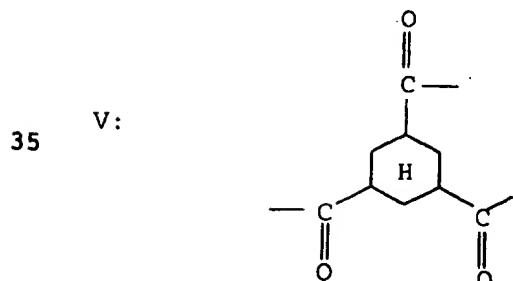
Zur Einstellung gewünschter Eigenschaften kann es zweckmäßig sein, Mischungen von Verbindungen der Formel I oder Mischungen mit anderen Flüssigkeiten zu verwenden, wobei diese Mischungen 40 in situ oder durch mechanisches Mischen hergestellt werden können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere als Orientierungsschichten für flüssigkristalline Materialien, als 45 photovernetzbare Kleber, als Monomere zur Herstellung flüssigkristalliner Netzwerke, als Basismaterial zur Herstellung von chiral dotierbaren polymerisierbaren Flüssigkristallsystemen, als

## Beispiele



30



40

I, II und III sind Mesogene, IV und V Zentraleinheiten.

## 12

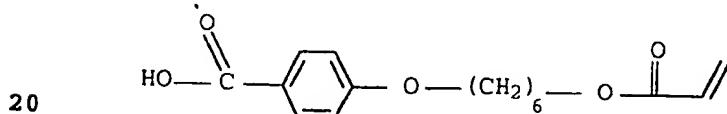
Ausbeute: 25,1 g (= 88,7 % d. Theorie)  
 Schmelzpunkt: 90-91°C

24,9 g (0,044 mol) des Reaktionsproduktes werden in einem Gemisch  
 5 aus 150 ml Toluol und 100 ml Ethanol gelöst und mit 5,1 g Raney  
 Nickel versetzt. Unter starkem Rühren wird dann 1,5 h bei 45 bis  
 50°C hydriert. Die H<sub>2</sub> Aufnahme betrug 2,1 l unter Normaldruck. Das  
 Reaktionsprodukt wird vom Kontakt getrennt und abfiltriert. Eine  
 weitere Reinigung war nicht notwendig.

10

Ausbeute: 16,8 g (= 98,9 % d. Theorie)  
 Schmelzpunkt: 182-183°C

0,97 g (0,0025 mol) der so erhaltenen Verbindung, 0,1 g  
 15 Pyrrolidinopyridin sowie 1,53 g der Verbindung der Formel



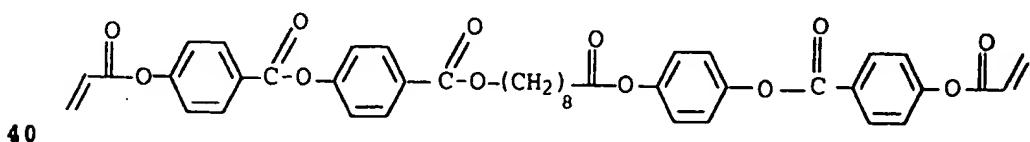
werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird bei 5  
 bis 10°C eine Lösung von 1,5 g Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml  
 25 Tetrahydrofuran zugegeben und es wird 4 h bei 50°C und anschlie-  
 ßend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallener Fest-  
 stoff wird abfiltriert und die Lösung eingeengt. Der Rückstand  
 wird säulenchromatografisch gereinigt (Kieselgel 60 / Toluol-Eis-  
 essig 3:1).

30 Ausbeute: 0,45 g Phasenverhalten: K 77-82 n polymerisiert

Analog können die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel 12

35

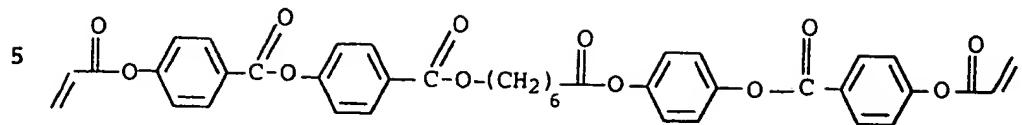


Phasenverhalten: K 116-144 n 154-156 i

45

13

Beispiel 13



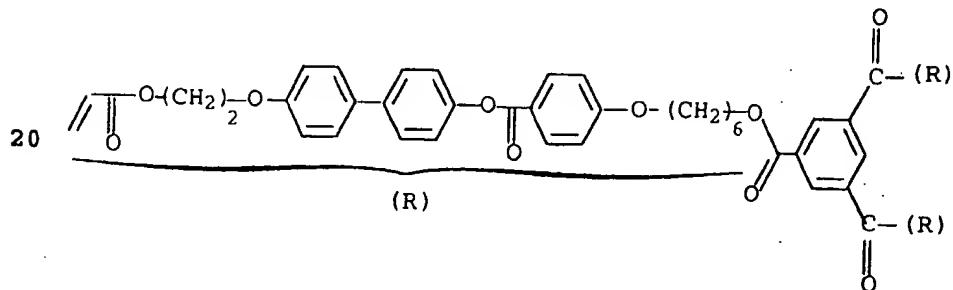
Phasenverhalten: K 148 n 185 i

10

Analog Beispiel 1 können auch die folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Beispiel 14

15

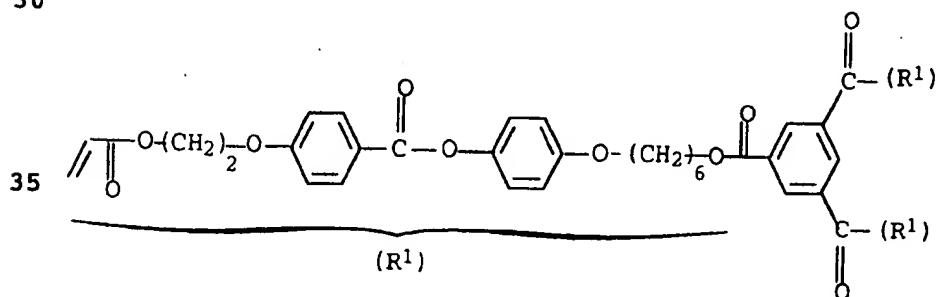


25

Phasenverhalten: K 86 n → polymerisiert

Beispiel 15

30

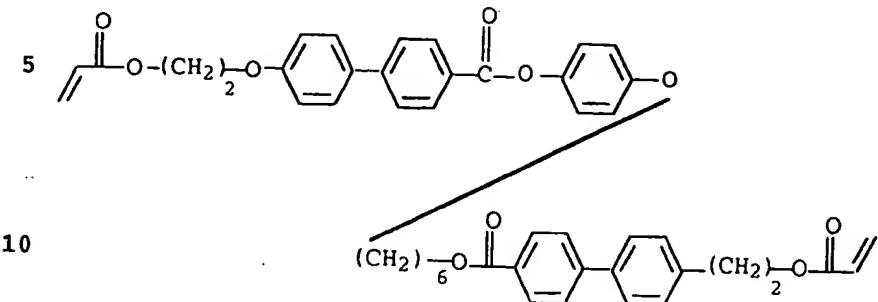


40 Phasenverhalten: K 100 n → polymerisiert

45

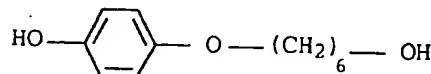
14

Beispiel 16



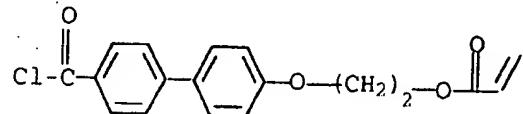
4,2 g (0,02 mol) der Verbindung der Formel

15



20 werden in 50 ml Tetrahydronfuran und 1,58 ml Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung werden 6,77 g (0,04 mol) der Verbindung der Formel

25



30 gegeben und es wird über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in mit HCl angesäuertes Wasser gegossen und der Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird in Methyl-tertiärbutylether aufgenommen und die so erhaltene organische Phase mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach dem Einengen erhaltene Feststoff wird 35 aus Ethanol/Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: 3,45 g

Phasenverhalten: K 133 n → polymerisiert

40 Beispiel 17

60,4 g (0,4 mol) Hydroxybenzoesäuremethylester und 2,6 g (0,02 mol) Zink-(II)-chlorid werden in 180 ml Methylenchlorid suspendiert. Nach 20-minütigem Rühren bei Raumtemperatur werden 45 16,2 g (0,2 mol) Dischwefeldichlorid gelöst in 20 ml Methylenchlorid innerhalb von 2 h bei Raumtemperatur zugegeben, dann wird 1 1/2 h unter Rückfluß erhitzt und 48 h bei Raumtemperatur ge-

15

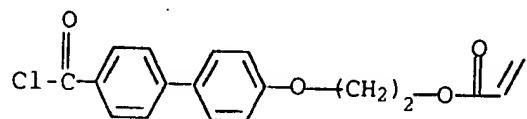
röhrt. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt und mit Methylenchlorid gewaschen, anschließend in Wasser aufgenommen und 1 h ausgekocht. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abfiltriert und getrocknet.

5

Ausbeute: 11,8 g Schmelzpunkt: 170-172°C

5,01 g (0,015 mol) der so hergestellten Verbindung werden in 50 ml Methylenchlorid und 2,61 g (0,033 mol) Pyridin gelöst. Zu 10 dieser Lösung werden 10,65 g (0,033 mol) der Verbindung der Formel

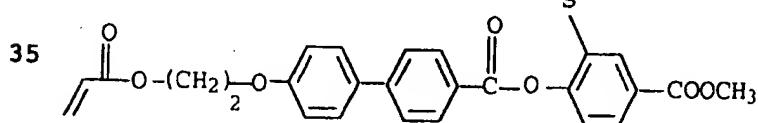
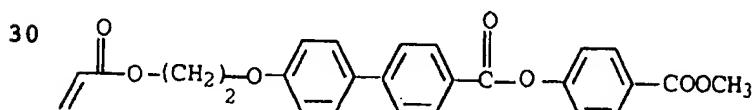
15



20 gelöst in 20 ml Methylenchlorid gegeben, dann wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Wasser gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und chromatografisch gereinigt (Kieselgel 60; Toluol/THF 3:1)

25 Ausbeute: 9,45 g K 159 → polymerisiert

Die Verbindung entspricht der Formel



40

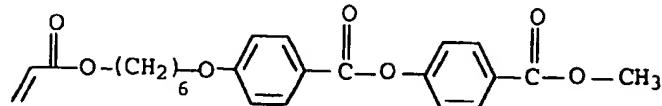
45

16

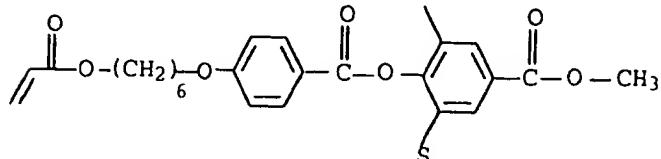
Beispiel 18

Analog Beispiel 17 wird auch die Verbindung der Formel

5



10

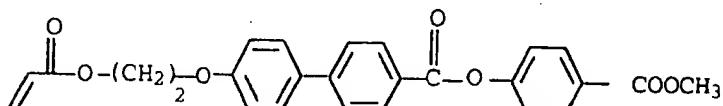


15

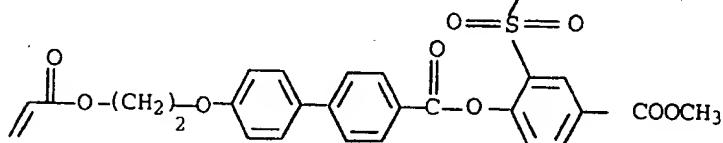
hergestellt. Sie polymerisiert beim Erwärmen.

Beispiel 19

20



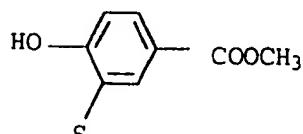
25



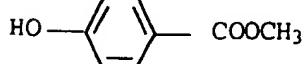
30

4,34 g (0,015 mol) der Verbindung der Formel

35



40



werden in 40 ml Eisessig gelöst und bei Raumtemperatur mit 3,24 g  
 45 (0,0286 mol) Perhydrol (30%ig in Wasser) versetzt.